

PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 H01B 1/06, H01M 6/18, 10/40	A1	(11) 国際公開番号 WO00/08654  (43) 国際公開日 2000年2月17日(17.02.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/04181 (22) 国際出願日 1999年8月3日(03.08.99) (30) 優先権データ 特願平10/222148 1998年8月5日(05.08.98) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ソニー株式会社(SONY CORPORATION)[JP/JP] 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 野田和宏(NODA, Kazuhiro)[JP/JP] 堀江 毅(HORIE, Takeshi)[JP/JP] 安田壽和(YASUDA, Toshikazu)[JP/JP] 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 Tokyo, (JP) (74) 代理人 弁理士 藤島洋一郎(FUJISHIMA, Youichiro) 〒160-0022 東京都新宿区新宿1丁目9番5号 大台ビル2階 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 CN, KR, US, 欧州特許 (DE, FR, GB) 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: COMPOSITION FOR ELECTROLYTE, ELECTROLYTE AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND CELL CONTAINING THE SAME (54) 発明の名称 電解質用組成物ならびに電解質およびその製造方法およびそれを用いた電池 <div data-bbox="384 1310 1203 1656" data-label="Diagram"> </div> <p style="text-align: center;">12 ... POSITIVE ELECTRODE</p>		
(57) Abstract A cell comprising a negative electrode (11) and a positive electrode (12) which are oppositely disposed through an electrolyte (13). The electrolyte (13) comprises a material obtained by polymerizing a composition comprising a compound having an ether bond and a cross-linkable functional group, a siloxane derivative, and a lithium salt. Through polymerization, the compound having an ether bond and a cross-linkable group forms a three-dimensional network structure. The derivative and the salt are present in the network structure. Thus, ionic conductivity can be heightened while retaining high film-forming properties and high film strength.		

(57)要約

電解質（１３）を介して負極（１１）と正極（１２）とが対向して配置されている。電解質（１３）は、エーテル結合および架橋可能な官能基を有する化合物とシロキサン誘導体とリチウム塩とを含む電解質用組成物を重合させたものにより構成されている。エーテル結合および架橋可能な官能基を有する化合物は重合により三次元網目構造を形成し、その間にシロキサン誘導体とリチウム塩が存在している。よって、高い成膜性および強い膜強度を保持しつつ、イオン伝導率を高くすることができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AL アルバニア	EE エストニア	LC セントルシア	SD スーダン
AM アルメニア	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AT オーストリア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AU オーストラリア	FR フランス	LR リベリア	SI スロヴェニア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LS レソト	SK スロヴァキア
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LT リトアニア	SL シェラ・レオネ
BB バルバドス	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BE ベルギー	GE グルジア	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BF ブルキナ・ファソ	GH ガーナ	MA モロッコ	TD チャード
BG ブルガリア	GM ガンビア	MC モナコ	TG トーゴ
BJ ベナン	GN ギニア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BR ブラジル	GW ギニア・ビサウ	MG マダガスカル	TZ タンザニア
BY ベラルーシ	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM トルクメニスタン
CA カナダ	HR クロアチア	共和国	TR トルコ
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	マリ	TT トリニダード・トベゴ
CG コンゴ	ID インドネシア	ML モンゴル	UA ウクライナ
CH スイス	IE アイルランド	MN モンゴリア	UG ウガンダ
CI コートジボアール	IL イスラエル	MR マラウイ	US 米国
CM カメルーン	IN インド	MW メキシコ	UZ ウズベキスタン
CN 中国	IS アイスランド	NE ニジェール	VN ヴェトナム
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NL オランダ	YC ユーゴスラビア
CJ キューバ	JP 日本	NO ノールウェー	ZA 南アフリカ共和国
CY キプロス	KE ケニア	NZ ニュー・ジーランド	ZW ジンバブエ
CZ チェコ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
DK デンマーク	KR 韓国	RO ルーマニア	

## 明細書

電解質用組成物ならびに電解質およびその製造方法およびそれを用いた電池

## 技術分野

本発明は、高分子化合物と電解質塩とを含む電解質用組成物ならびに電解質およびその製造方法およびそれを用いた電池に関する。

## 背景技術

近年になって、カメラ一体型VTR（ビデオテープレコーダ）、携帯電話あるいはラップトップコンピュータなどの携帯用電気製品が急速に普及しつつあり、このような電子機器のデバイスとして、電気化学デバイスの更なる高性能化が必要とされている。

従来、二次電池などの電気化学デバイスは、イオン伝導を司る物質として、水あるいは可燃性の有機溶媒などに電解質塩を溶解させた液状の電解質が用いられてきた。しかし、液状の電解質は漏液などの問題があり、このため金属製の容器を用い機密性を確保する必要があった。そのため、一般に、このような電気化学デバイスは重量が重く、また、密閉工程に煩雑さが伴い、形状の自由度も低かった。そこで、イオン伝導性固体からなるいわゆる固体電解質を用いる研究が活発になされている。固体電解質には液漏れの心配が無く、そのための密閉工程を簡略できると共に、デバイスを軽量化できる、更にポリマの優れたフィルム成型性により形状選択性の自由度が高いなどの利点がある。

この固体電解質は、一般に、マトリクス高分子とイオン解離の可能な電解質塩とからなっている。このうち、マトリクス高分子は、イオン解離能を保持しており、このイオン伝導性固体を固体化する役目と電解質塩に対する溶媒としての役目といった双方の機能を持っている。このような固体電解質については、1978年に、グルノーブル大学（仏）のArmandらによりポリエチレンオキサイドに過塩素酸リチウムを溶解させた系で $1 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ 程度のイオン伝導度が得られたとの報告がされており、それ以来、ポリエーテル結合を有するポリマを中心に多岐にわたる高分子材料について検討が現在も尚活発に行われている。

このポリエチレンオキシドに代表されるような直鎖状ポリエーテルをマトリクスとして用いた固体電解質は、マトリクスポリマのガラス転移温度以上の無定形相中を、溶解しているイオンが高分子鎖の局所的セグメント運動で移動することにより、イオン伝導を示すようになっている。

しかしながら、半結晶性のポリマであるポリエチレンオキシドのような直鎖状のマトリクス中に溶解しているイオン、特にカチオンは、高分子鎖との相互作用により強く配位し、これが疑似架橋点となって部分的な結晶化を引き起こし、セグメント運動が低下してしまうという問題があった。従って、室温下でより高いイオン伝導度を実現するためには、電解質塩の解離能が高く、また、マトリクス内でイオンが移動し易い無定形（アモルファス）領域が多く存在し、また、ポリマのガラス転移点を低く保つような分子設計を行うことが望まれている。

なお、この種の分子設計としては、例えば、ポリエチレンオキシド骨格に分岐構造を導入することによりイオン伝導度を向上させる試みが行われている（渡邊正義、Netsu Sokutei 24(1) pp12-21, 1996）。しかし、この種のポリマは、その合成方法が煩雑であるという問題がある。

また、他にも、マトリクス高分子に三次元網目構造を導入し、ポリマの結晶化を阻害させる試みもなされており、この種の分子設計の例として、ポリオキシアルキレン成分を有するアクリル系あるいはメタクリル系モノマを重合させる方法が報告されている（特開平5-25353号公報）。しかし、アルカリ金属塩のモノマへの溶融性が低いために十分なイオン伝導度を得られないといった問題がある。よって、これらに代わる新しい固体電解質が求められている。

#### 発明の開示

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、高いイオン伝導性を示すことができる電解質用組成物ならびに電解質およびその製造方法およびそれを用いた電池を提供することにある。

本発明による電解質用組成物は、エーテル結合および架橋可能な官能基を有する架橋可能な化合物と、高分子化合物と、電解質塩とを含むものである。

本発明による電解質用組成物では、エーテル結合および架橋可能な官能基を有

する架橋可能な化合物と、高分子化合物とを含んでいるので、高いイオン伝導性を示す電解質が得られる。

本発明による電解質は、エーテル結合および架橋基を有する化合物が架橋基において架橋された化合物と、高分子化合物と、電解質塩とを含むものである。

本発明による電解質では、エーテル結合および架橋基を有する化合物が架橋基において架橋された化合物の間に、高分子化合物と解離された電解質塩とが存在している。よって、高いイオン伝導性を示す。

本発明による電解質の製造方法は、エーテル結合および架橋可能な官能基を有する架橋可能な化合物と、高分子化合物と、電解質塩とを混合して、架橋可能な化合物を架橋させるものである。

本発明による電解質の製造方法では、エーテル結合および架橋可能な官能基を有する架橋可能な化合物と、高分子化合物と、電解質塩とが混合されたのち、架橋可能な化合物が架橋される。

本発明による他の電解質の製造方法は、エーテル結合および架橋可能な官能基を有する架橋可能な化合物と、高分子化合物とを混合して、架橋可能な化合物を架橋させたのち、電解質塩を加えるものである。

本発明による他の電解質の製造方法では、エーテル結合および架橋可能な官能基を有する架橋可能な化合物と、高分子化合物とが混合され、架橋可能な化合物が重合されたのち、電解質塩が加えられる。

本発明による電池は、正極および負極と共に電解質を備えたものであって、電解質は、エーテル結合および架橋基を有する化合物が架橋基において架橋された化合物と、高分子化合物と、電解質塩とを含むものである。

本発明による電池では、電解質塩の解離により生じたイオンが負極と正極との間で電解質中を移動することにより放電する。ここでは、本発明の電解質を備えているので、高いイオン伝導性を有しており、優れた電池性能を示す。

本発明の他の目的、特徴および効果は、以下の説明によってさらに明らかになるであろう。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明の一実施の形態に係る電解質を用いた二次電池の構成を表す断面図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

本発明の一実施の形態に係る電解質は、エーテル結合および架橋基を有する化合物が架橋基において架橋された三次元網目構造を有する化合物と、高分子化合物と、電解質塩とを含んでいる。このように三次元網目構造を有する架橋された化合物を含んでいるのは、高分子化合物のみでは分子量が低くなるにしたがって流動性を示すので成膜をすることができず、また高分子量体においても十分な膜強度を得にくいからである。すなわち、この三次元網目構造を有する架橋された化合物は、高分子化合物と電解質塩とをその三次元網目構造の間に保持し、成膜性と強い膜強度を担保するためのものである。

この架橋された化合物としては、例えば、直鎖状の化合物および櫛状の化合物の少なくとも一方が架橋基において架橋された構造を有するものが挙げられ、側鎖を有していてもよい。なお、この架橋された化合物は、例えば、少なくとも一部に鎖状の原子配列を含む化合物が架橋された構造を有していればよく、鎖状化合物が架橋されたものに限られず、一部に環状の原子配列を有する化合物が架橋された構造を有していてもよい。すなわち、この架橋された化合物は、主鎖または側鎖に環状の原子配列を有していてもよい。

また、この架橋された化合物は、架橋基を少なくとも1つ有する化合物が架橋されたものであればよく、どのような位置に架橋基を有する化合物が架橋されたものであってもよい。例えば、直鎖状の化合物が架橋されたもの場合には、両端に架橋基を有する化合物が架橋されていてもよく、片端に架橋基を有する化合物が架橋されていてもよい。櫛状の化合物が架橋されたもの場合には、少なくとも1つの末端に架橋基を有する化合物が架橋されていてもよい。すなわち、この架橋された化合物は、高分子化合物および電解質塩を保持することができる三次元網目構造を形成していればよい。

但し、より高いイオン伝導度を実現するには、架橋基が配されずかつエーテル

結合を含む自由末端を少なくとも1つ有する化合物が架橋された構造を有することが好ましい。これにより三次元網目構造に分岐構造が導入され、エーテル結合を含む自由末端側鎖を有することになるからである。例えば、直鎖状の化合物が架橋された化合物により構成される場合には、両端に架橋基を有する化合物が架橋された構造に加えて、片端に架橋基を有する化合物が架橋された構造を有することが好ましい。また、櫛状の化合物が架橋された化合物により構成される場合には、架橋基が配されない自由末端を少なくとも1つ有する櫛状の化合物が架橋された構造を有することが好ましい。更に、直鎖状の化合物と櫛状の化合物とが架橋された化合物により構成される場合には、片端に架橋基を有する直鎖状の化合物が架橋された構造、または架橋基が配されない自由末端を少なくとも1つ有する櫛状の化合物が架橋された構造を有することが好ましい。

この架橋された化合物は、また、エーテル結合、エステル結合あるいはウレタン結合などのどのような結合による架橋構造を有していてもよい。例えば、アリル基、ビニル基、アクリレート基、メタクリレート基、シクロオレフィン構造を有する官能基あるいは活性水素基などを有する化合物がそれらにおいて架橋された架橋構造を有するものでもよい。また、複数の異なる架橋構造を1化合物内に有していてもよい。

このような架橋された化合物としては、具体的には、エステル化合物が架橋基において架橋された架橋構造を有するものが挙げられ、中でも、モノエステル化合物、ジエステル化合物およびトリエステル化合物のうちの少なくとも1種が架橋された構造を有するものが好ましい。例えば、ジエステル化合物が架橋された構造を有する化合物としては、後に記す化学式1に示した一般式で表されるオキシアルキレン構造を含むジエステル化合物が架橋基において架橋された構造を有するものが挙げられる。

この場合、例えば、化学式1に示した一般式で表されるジエステル化合物が架橋基において架橋された構造に加えて、後に記す化学式2に示した一般式で表されるオキシアルキレン構造を含むモノエステル化合物が架橋基において架橋された構造を有する方が好ましい。上述したように、エーテル結合を含む自由末端側鎖が導入され、より高いイオン伝導度を得ることができるからである。

その場合、ジエステル化合物が架橋基において架橋された構造とモノエステル化合物が架橋基において架橋された構造とは、ジエステル化合物に対するモノエステル化合物の重量比（モノエステル化合物／ジエステル化合物）において0よりも大きく5.0以下の範囲内であることが好ましい。ジエステル化合物が架橋された構造が少ないと三次元網目構造を構成することができず、モノエステル化合物が架橋された構造が少ないとエーテル結合を含む自由末端側鎖が少なくなりイオン伝導度を高くすることができないからである。

また、例えば、トリエステル化合物が架橋された構造を有する化合物としては、後に記す化学式3に示した一般式で表されるオキシアルキレン構造を含むトリエステル化合物が架橋基において架橋された構造を有するものが挙げられる。

この化学式3に示したトリエステル化合物のオキシエチレンユニットとオキシプロピレンユニットとの組成比は特に限定されるものではないが、 $0.1 \leq q/p \leq 4$ の範囲内であることが好ましい。オキシエチレンユニットが少なすぎると機械的強度が低下し、多すぎるともろくなるからである。また、オキシエチレンユニットとオキシプロピレンユニットとの結合様式はブロック状またはランダム状のいずれでも良いが、ランダム状の方が好ましい。

この場合も、上述したように、例えば、化学式3に示した一般式で表されるトリエステル化合物が架橋基において架橋された構造に加えて、化学式2に示した一般式で表されるモノエステル化合物が架橋基において架橋された構造を有する方が好ましい。

また、架橋された化合物としては、これらの他にも、例えば、後に記す化学式4に示した構成単位と後に記す化学式5に示した構成単位とを含む共重合体が架橋基において架橋された構造を有するものが挙げられる。この化合物によれば、化学式4に示した構成単位によりエーテル結合を含む自由末端側鎖が導入され、高いイオン伝導度を得ることができるので好ましい。

この共重合体における化学式4に示した構成単位と化学式5に示した構成単位との組成比は特に限定されるものではなく、化学式4に示した構成単位と化学式5に示した構成単位との結合様式はブロック状またはランダム状のいずれでもよい。ちなみに、この共重合体において架橋可能な官能基は活性水素基および不飽



和二重結合を有する官能基である。不飽和二重結合を有する官能基としては、アリル基、ビニル基、アクリレート基、メタクリレート基あるいはシクロオレフィン構造を有する官能基などが挙げられる。

このような構造を有する架橋された化合物としては、具体的には、後に記す化学式 6 に示した一般式で表される共重合体が架橋基において架橋されたものが好ましい。化学式 6 に示した共重合体は、化学式 4 において  $k$  が 2 で  $R_{10}$  がメチル基よりなる構成単位と、化学式 5 において  $R_{11}$  が水素原子よりなる構成単位と、化学式 5 において  $R_{11}$  がアリル基よりなる構成単位とを含むものである。

なお、この架橋された化合物には、これらの構造の異なる複数の化合物を混合して用いてもよい。例えば、化学式 1 に示したエステル化合物が架橋された構造を有する化合物と、化学式 4 に示した構成単位と化学式 5 に示した構成単位とを含む共重合体が架橋された構造を有する化合物とを混合して用いてもよい。

高分子化合物は、電解質塩を溶解するためのものである。この高分子化合物としては、例えば、ケイ素 (Si) と酸素 (O) との鎖状結合を基本骨格に持ち、ケイ素に側鎖基 R が付加された  $(SiOCH_2R)_n$  で表される鎖状型シロキサン誘導体が挙げられる。この場合、置換基または側鎖基 R は一価の有機基であり、側鎖基 R が適度を選択されることにより、電解質塩を溶解することができる構造となる。よって、このシロキサン誘導体の平均分子量は 100000 以下であることが好ましい。

また、このシロキサン誘導体は、電解質塩を有効に溶解し得ると共に、エーテル結合を有する化合物が架橋基において架橋された化合物との高い相溶性が必要とされるので、置換基または側鎖基 R にエーテル結合を含むことが好ましい。このような側鎖基 R としてはエトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、メトキシ基などのアルコキシ基がある。また、側鎖基 R 中の水素がホウ素またはフッ素などのハロゲン元素で置き換えられていてもよい。

このようなシロキサン誘導体としては、具体的には、後に記す化学式 7 に示した一般式で表されるものが好ましい。

電解質塩は、解離によりイオン伝導性を持たせるためのものであり、後に記す化学式 8 に示した一般式で表される。

この電解質塩としては軽金属塩などが挙げられ、具体的には、リチウム (Li) 塩、ナトリウム (Na) 塩あるいはカリウム (K) 塩などのアルカリ金属塩、またはカルシウム (Ca) 塩あるいはマグネシウム (Mg) 塩などのアルカリ土金属塩などから目的に応じて用いられる。なお、リチウム塩としては  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ ,  $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2$  などがあり、ナトリウム塩としては  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{NaBF}_4$ ,  $\text{NaSCN}$  などがあり、カリウム塩としては  $\text{KBF}_4$  などがある。これらは、必要に応じていずれか1種または2種以上が混合されて用いられる。

なお、架橋された化合物と高分子化合物との割合は、高分子化合物としてシロキサン誘導体を用いた場合、シロキサン誘導体の100重量部に対して架橋された化合物を10重量部以上10000重量部以下の範囲内とすることが好ましい。シロキサン誘導体の分子量または電解質の用途にもよるが、架橋された化合物が10重量部より少ないと膜強度が十分ではなく、10000重量部を超えると膜が脆くあるいは固くなるなどの不都合が生じるからである。

また、架橋された化合物に対する電解質塩の割合は、架橋された化合物におけるエーテル結合単位の数に対する電解質塩の数の割合（電解質塩の数／架橋された化合物におけるエーテル結合単位の数）で、0.0001以上5以下の範囲内であることが好ましい。シロキサン誘導体に対する電解質塩の割合も、同様に、シロキサン誘導体におけるエーテル結合単位の数に対する電解質塩の数の割合（電解質塩の数／シロキサン誘導体におけるエーテル結合単位の数）で、0.0001以上5以下の範囲内であることが好ましい。この範囲内において高いイオン伝導度を得ることができるからである。

ちなみに、化学式1に示したジエステル化合物1molに含まれるエーテル結合単位の数値は  $(1+x+y)$  molであり、化学式6に示した共重合体1molに含まれるエーテル結合単位の数値は  $\{i + (1+1+2) \times j + (1+1) \times k\}$  molである。

このような構成を有する電解質は、次のような電解質用組成物を用い、次のようにして製造することができる。

まず、エーテル結合および架橋可能な官能基を有する架橋可能な化合物と、高分子化合物と、電解質塩とを含む電解質用組成物を用意する。このうち高分子化合物および電解質塩は上述した通りである。例えば、高分子化合物としてはシロキサン誘導体を用意し、電解質塩としては少なくとも1種のリチウム塩を用意する。

架橋可能な化合物は、架橋により上述した三次元網目構造を有する架橋された化合物となるものであり、直鎖状の化合物でも、櫛状の化合物でも、それらの混合物でもよく、それらは側鎖を有していてもよい。また、少なくとも一部に鎖状の原子配列を有していれば鎖状化合物でも、主鎖または側鎖の一部に環状の原子配列を有する化合物でもよい。更に、架橋可能な官能基を少なくとも1つ有していれば数はいくつでもよく、その位置もどこでもよい。例えば、直鎖状の化合物の場合には、架橋可能な官能基を両端に有していてもよく、片端のみに有していてもよい。櫛状の化合物の場合には、少なくとも1つの末端に架橋可能な官能基を有していてもよく、3以上有する多官能であってもよい。

また、架橋可能な化合物は架橋可能な官能基としてどのような官能基を有しているものでもよい。具体的には、エステル化合物あるいはアシル基を有する化合物などが挙げられる。例えば、エステル化合物であれば、モノエステル化合物、ジエステル化合物、トリエステル化合物あるいはエステル結合を4以上有しているものでもよい。更に、この架橋可能な化合物は架橋可能な官能基の数が異なるものを複数種含んでいてもよく、架橋可能な官能基の種類が異なるものを複数種含んでいてもよい。

このような架橋可能な化合物としては、例えば、化学式1に示した一般式で表されるジエステル化合物、化学式2に示した一般式で表されるモノエステル化合物および化学式3に示した一般式で表されるトリエステル化合物などが挙げられる。なお、化学式1に示したジエステル化合物を用いる場合には、この化合物に加えて、化学式2に示したモノエステル化合物を含む方が好ましい。これは、上述したように、架橋した際にエーテル結合を含む自由末端側鎖を形成するためである。この場合、ジエステル化合物に対するモノエステル化合物の重量比（モノエステル化合物／ジエステル化合物）は、0よりも大きく5.0以下の範囲内で

あることが好ましい。また、化学式3に示したトリエステル化合物を用いる場合にも、この化合物に加えて、化学式2に示したモノエステル化合物を含む方が好ましい。

他にも架橋可能な化合物としては、例えば、化学式4に示した構成単位と化学式5に示した構成単位とを含む共重合体などが挙げられる。具体的には、化学式6に示した共重合体が好ましい。

なお、架橋可能な化合物と高分子化合物との割合は、高分子化合物としてシロキサン誘導体を用いた場合、上述した通り、シロキサン誘導体の100重量部に対して架橋可能な化合物を10重量部以上10000重量部以下の範囲内とすることが好ましい。また、上述した通り、架橋可能な化合物に対する電解質塩の割合は、架橋可能な化合物におけるエーテル結合単位のモル数に対する電解質塩のモル数の割合（電解質のモル数／架橋可能な化合物におけるエーテル結合単位のモル数）で、0.0001以上5以下の範囲内であることが好ましく、シロキサン誘導体に対する前記電解質塩の割合は、シロキサン誘導体におけるエーテル結合単位のモル数に対する電解質塩のモル数の割合（電解質のモル数／シロキサン誘導体におけるエーテル結合単位のモル数）で、0.0001以上5以下の範囲内であることが好ましい。

次いで、これらエーテル結合および架橋可能な官能基を有する架橋可能な化合物と、高分子化合物と、電解質塩とを混合し、均一な混合物を作製する。なお、その際、必要に応じて重合開始剤も添加する。重合開始剤は重合を電子線の照射により行う場合以外には必要となり、光重合開始剤と熱重合開始剤とがある。

光重合開始剤としては、例えば、アセトフェノン、トリクロロアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルイソプロピオフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルケトン、ベンゾイソエーテル、2,2-ジエトキシアセトフェノンあるいはベンジルジメチルケタールがある。また、熱重合開始剤としては、例えば、クメンヒドロパーオキシド、t-ブチルヒドロパーオキシド、ジクミルパーオキシドあるいはジ-t-ブチルパーオキシドなどの高温重合開始剤、または過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、過硫酸塩あるいはアゾビスイソブチロニトリルなどの開始剤、またはレドックス開

始剤がある。重合開始剤としては、これらのうちの1種または2種以上を混合して用いてもよい。

なお、重合開始剤は、エーテル結合および架橋可能な官能基を有する架橋可能な化合物100重量部に対して0.1～1.0重量部の範囲で添加する。0.1重量部より少ないと重合速度が著しく低下してしまい、1.0重量部を超えて添加しても効果は変わらないからである。

続いて、この混合物に紫外線、電子線、エックス線、ガンマ線、マイクロ波もしくは高周波を照射するか、またはこの混合物を加熱し、架橋可能な化合物を重合させる。これにより、架橋可能な化合物が架橋され、本実施の形態に係る電解質が得られる。

なお、架橋可能な化合物と、高分子化合物と、電解質塩とを混合する際に、アセトニトリルなどの適宜な有機溶媒を用いて混合物を形成するようにしてもよい。この場合、架橋可能な化合物を重合させたのち、空气中または減圧下において放置または加熱するなどの乾燥処理を行い、有機溶媒を除去するようにしてもよく、また、その混合物を得たのち、乾燥処理を行い、有機溶媒を除去してから架橋可能な化合物を重合させるようにしてもよい。

また、この電解質は、次のようにしても製造することができる。

まず、先の製造方法と同様に、エーテル結合および架橋可能な官能基を有する架橋可能な化合物と、高分子化合物と、電解質塩とを用意する。次いで、架橋可能な化合物と、高分子化合物とを混合する。その際、必要に応じて重合開始剤を混合する。続いて、先の製造方法と同様にして架橋可能な化合物を重合させ、架橋可能な化合物が架橋基において架橋された化合物と高分子化合物との混合物を形成する。そののち、電解質塩を有機溶剤に溶解し、この混合物に浸透させ、有機溶剤を乾燥除去する。これにより、本実施の形態に係る電解質が得られる。

なお、重合反応の条件は特に限定されるものではないが、重合反応は装置の簡便性、コスト面から考えて、紫外線照射あるいは加熱重合が好ましい。また、例えば、アルカリ金属イオンを用いたリチウム電池、リチウムイオン電池、ナトリウム電池に用いる電解質を作製する場合には、電解質用組成物（すなわち、架橋可能な化合物、高分子化合物およびアルカリ金属塩）およびこれらを混合する際

の溶媒および重合開始剤は十分に脱水処理を施すことが好ましく、製造中の雰囲気も低湿度とすることが好ましい。これは、アルカリ金属塩の種類によっては水分と反応することにより分解してしまうものがあるからである。また、電池として用いた場合に負極においてアルカリ金属と水分とが激しく反応してしまうからである。

このようにして製造される電解質は、次のようにして電池に用いられる。ここでは、リチウムを用いた二次電池の例を挙げ、図面を参照して、以下に説明する。

第1図は、本実施の形態に係る電解質を用いた二次電池の断面構造を表すものである。なお、第1図に示したものは、いわゆるペーパー型といわれるものである。この二次電池は、負極11と正極12とが本実施の形態に係る電解質13を介して積層されている。これらの側面には絶縁パッキン14が配設されており、負極11と正極12とを間に挟むように配設された一对の外装部材15、16の周縁部と接着されることにより密閉されている。

負極11は、例えば、リチウム金属、またはリチウムイオンを吸蔵および脱離することが可能な金属、合金あるいは炭素材料を含有している。この炭素材料は、所定の温度および雰囲気にて調製されたものであり、例えば、熱分解炭素類、石油コークスもしくはピッチコークスなどのコークス類、人造黒鉛類、天然黒鉛類、アセチレンブラックなどのカーボンブラック、ガラス状炭素類、有機高分子材料焼成体あるいは炭素繊維などが用いられている。なお、有機高分子材料焼成体というのは、有機高分子材料を不活性ガス雰囲気中または真空中において500℃以上の適当な温度で焼成したものである。

正極12は、例えば、正極活物質として、 $TiS_2$ 、 $MoS_2$ 、 $NbSe_2$ あるいは $V_2O_5$ などのリチウムを含有しない金属硫化物もしくは酸化物、またはリチウムを含有するリチウム複合硫化物もしくはリチウム複合酸化物を含有している。特に、エネルギー密度を高くするには、 $Li_xMO_2$ を主体とするリチウム複合酸化物を含んでいることが好ましい。なお、Mは1種類以上の遷移金属が好ましく、具体的には、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)およびマンガン(Mn)のうちの少なくとも1種が好ましい。また、xは、通常、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ の範囲内の値である。このようなリチウム複合酸化物の具体例としては、 $LiCo$

$O_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $Li_xNi_yCo_{1-y}O_2$ （但し、 $x$ および $y$ の値は電池の充放電状態によって異なり、通常、 $0 < x < 1$ 、 $0.7 < y \leq 1$ である。）あるいは $LiMn_2O_4$ などが挙げられる。

なお、このリチウム複合酸化物は、例えば、リチウムの炭酸塩、硝酸塩、酸化物あるいは水酸化物と、遷移金属の炭酸塩、硝酸塩、酸化物あるいは水酸化物とを所望の組成に応じて粉碎混合し、酸素雰囲気中において $600 \sim 1000^\circ C$ の範囲内の温度で焼成することにより調製される。

電解質13は、ここでは電解質塩としてリチウム塩を含んでいる。また、電解質13は、この二次電池ではセパレータとしての役目も兼ねている。すなわち、負極11と正極12とを隔離し、両極の接触による電流の短絡を防止しつつリチウムイオンを通過させるようになっている。なお、必要に応じて、図示しないセパレータを負極11と電解質13との間、正極12と電解質13の間あるいは電解質13の中に備えるようにしてもよい。セパレータとしては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレンあるいはポリエチレンなどの合成樹脂製の不織布からなるもの、セラミックフィルムからなるもの、または多孔質薄膜フィルムからなるものなどがある。

このような構成を有する二次電池は次のように作用する。

この二次電池では、充電を行うと、例えば、正極12からリチウムがイオンとなって脱離し、電解質13を介して負極11に吸蔵される。放電を行うと、例えば、負極11からリチウムがイオンとなって脱離し、電解質13を介して正極12に戻り吸蔵される。ここで、電解質13は、エーテル結合および架橋基を有する化合物が架橋基において架橋された化合物を含んでおり、その三次元網目構造の間に高分子化合物とリチウムイオンとを保持している。よって、成膜性と強い膜強度とを有すると共に、高いイオン伝導性も有している。従って、優れた電池性能を有する。

このように、本実施の形態に係る電解質によれば、エーテル結合および架橋基を有する化合物が架橋基において架橋された化合物と高分子化合物とを含むようにしたので、その三次元網目構造の間に高分子化合物と電解質塩とを保持することができる。よって、高い成膜性および強い膜強度を保持しつつ、イオン伝導性

を高くすることができる。従って、この電解質を用いて電気化学デバイスを構成すれば、容易に高い性能を有する電気化学デバイスを得ることができる。

また、架橋された化合物がエーテル結合を含む自由末端側鎖を有するようにすれば、より高いイオン伝導度を得ることができる。

更に、本実施の形態に係る電解質用組成物によれば、エーテル結合および架橋可能な官能基を有する架橋可能な化合物と高分子化合物とを含むようにしたので、紫外線の照射または加熱によりこの架橋可能な化合物を容易に重合させることができる。よって、容易に本実施の形態に係る電解質を得ることができる。

加えて、本実施の形態に係る電解質の製造方法によれば、エーテル結合および架橋可能な官能基を有する架橋可能な化合物と高分子化合物とを混合したのち、架橋可能な化合物を重合させるようにしたので、容易に本実施の形態に係る電解質を得ることができる。

更にまた、本実施の形態に係る二次電池によれば、エーテル結合および架橋基を有する化合物が架橋基において架橋された化合物を含む電解質を用いるようにしたので、高い成膜性および強い膜強度を得ることができると共に、高いイオン伝導性も得ることができる。よって、容易に製造することができ、かつ高い性能を得ることができる。

更に、本発明の具体的な実施例について詳細に説明する。

#### (実施例1)

まず、溶媒として50重量部のアセトニトリル ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) に、後に記す化学式9に示した1重量部のシロキサン誘導体と、このシロキサン誘導体に対して  $1.0\text{ mol/kg}$  のリチウムビス (トリフルオロメチルスルフォニル) イミド ( $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ ) とを加えて溶解した。次いで、これに架橋可能な化合物として後に記す化学式10に示した2重量部のポリエチレングリコールジメタクリレートと、後に記す化学式11に示した2重量部のメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレートとを加え、均一な溶液になるまで混合した。

続いて、この混合溶液を減圧下において  $25^\circ\text{C}$  に保ち、15重量部になるまでアセトニトリルを除去したのち、重合開始剤として0.05重量部の2, 2-ジメトキシ-2, 2'-フェニルアセトフェノンを添加して溶解させ、テフロン製



の基板上に均一に塗布した。基板上に塗布したのち、25℃の空气中において紫外線を6 mW/cm<sup>2</sup>の光量で20分間照射し、重合反応を行った。そののち、60℃の減圧下において6時間乾燥させ、厚さ100 μmの電解質を得た。

この電解質の膜を面積0.7854 cm<sup>2</sup>の円盤状に切り抜き、一対のステンレス製の電極に挟み込んで、交流インピーダンス法により25℃におけるイオン伝導度を求めた。その結果を後に記す表1に示す。

(実施例2)

化学式10に示したポリエチレングリコールジメタクリレートの添加量を0.5重量部とし、化学式11に示したメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレートの添加量を0.5重量部としたことを除き、実施例1と同様にして電解質を作製した。この電解質についても実施例1と同様にしてイオン伝導度を調べた。その結果を同様に表1に示す。

(実施例3)

化学式10に示したポリエチレングリコールジメタクリレートの添加量を0.125重量部とし、化学式11に示したメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレートの添加量を0.125重量部としたことを除き、実施例1と同様にして電解質を作製した。この電解質についても実施例1と同様にしてイオン伝導度を調べた。その結果を同様に表1に示す。

(実施例4)

化学式10に示したポリエチレングリコールジメタクリレートの添加量を1.33重量部とし、化学式11に示したメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレートの添加量を2.66重量部としたことを除き、実施例1と同様にして電解質を作製した。この電解質についても実施例1と同様にしてイオン伝導度を調べた。その結果を同様に表1に示す。

(実施例5)

化学式10に示したポリエチレングリコールジメタクリレートの添加量を0.083重量部とし、化学式11に示したメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレートの添加量を0.166重量部としたことを除き、実施例1と同様にして電解質を作製した。この電解質についても実施例1と同様にしてイオン伝導

度を調べた。その結果を同様に表 1 に示す。

(実施例 6)

化学式 10 に示したポリエチレングリコールジメタクリレートおよび化学式 11 に示したメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレートに代えて、架橋可能な化合物として化学式 12 に示したトリアクリレート化合物を 4 重量部加えたことを除き、実施例 1 と同様にして電解質を作成した。この電解質についても実施例 1 と同様にしてイオン伝導度を調べた。その結果を同様に表 1 に示す。

(実施例 7)

化学式 10 に示したポリエチレングリコールジメタクリレートおよび化学式 11 に示したメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレートに代えて、化学式 12 に示したトリアクリレート化合物を 1 重量部加えたことを除き、実施例 1 と同様にして電解質を作成した。この電解質についても実施例 1 と同様にしてイオン伝導度を調べた。その結果を同様に表 1 に示す。

(実施例 8)

化学式 10 に示したポリエチレングリコールジメタクリレートおよび化学式 11 に示したメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレートに代えて、化学式 12 に示したトリアクリレート化合物を 0.25 重量部加えたことを除き、実施例 1 と同様にして電解質を作成した。この電解質についても実施例 1 と同様にしてイオン伝導度を調べた。その結果を同様に表 1 に示す。

(実施例 9)

まず、化学式 9 に示したシロキサン誘導体とリチウムビスイミドとを、シロキサン誘導体におけるエーテル結合単位の数に対するリチウムビスイミドの数の割合（リチウム塩の数／シロキサン誘導体におけるエーテル結合単位の数）が 0.06 となるように混合し、シロキサン誘導体の混合体を調整した。

次いで、後に記す化学式 13 に示した構成単位 20.6 mol % と、後に記す化学式 14 に示した構成単位 77.5 mol % と、後に記す化学式 15 に示した構成単位 1.9 mol % とからなる数平均分子量が 82 万の固体状ランダム共重合体を架橋可能な化合物として用意し、この共重合体とリチウムビスイミドとを、

共重合体におけるエーテル結合単位のモル数に対するリチウムビスイミドのモル数の割合（リチウム塩のモル数／共重合体におけるエーテル結合単位のモル数）が 0.06 となるように混合して、共重合体の混合体を調整した。

続いて、シロキサン誘導体の混合体と共重合体の混合体とを、共重合体の混合体に対するシロキサン誘導体の混合体の重量比（シロキサン誘導体の混合体／共重合体の混合体）が 5/5 となるようにアセトニトリル中において混合し、重合開始剤として 2,2-ジメトキシ-2,2'-フェニルアセトフェノンを添加して混合溶液とした。

混合溶液を調節したのち、この混合溶液をテフロン製の基板上に均一に塗布し、25℃で減圧乾燥させ、25℃の空気中において紫外線を  $6\text{ mW/cm}^2$  の光量で 2.0 分間照射し、重合反応を行った。そののち、60℃の減圧下において 6 時間乾燥させ、厚さ  $100\text{ }\mu\text{m}$  の電解質を得た。この電解質についても実施例 1 と同様にしてイオン伝導度を調べた。その結果を後に記す表 2 に示す。

#### （実施例 10）

シロキサン誘導体の混合体と共重合体の混合体とを、共重合体の混合体に対するシロキサン誘導体の混合体の重量比（シロキサン誘導体の混合体／共重合体の混合体）が 7.5/2.5 となるように混合したことを除き、実施例 9 と同様にして電解質を作製した。この電解質についても実施例 1 と同様にしてイオン伝導度を調べた。その結果を表 2 に示す。

#### （実施例 11）

シロキサン誘導体の混合体と共重合体の混合体とを、共重合体の混合体に対するシロキサン誘導体の混合体の重量比（シロキサン誘導体の混合体／共重合体の混合体）が 2.5/7.5 となるように混合したことを除き、実施例 9 と同様にして電解質を作製した。この電解質についても実施例 1 と同様にしてイオン伝導度を調べた。その結果を表 2 に示す。

#### （比較例）

実施例 9～11 に対する比較例として、シロキサン誘導体の混合体を混合せず共重合体の混合体のみを用いたことを除き、実施例 9 と同様にして電解質を作製した。この電解質についても実施例 1 と同様にしてイオン伝導度を調べた。その

結果を表 2 に示す。

実施例 1 ～ 8 および実施例 9 ～ 11 の結果から、実施例の電解質はいずれも  $1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$  を超えるイオン伝導度を得られ、電池に使用するに十分な伝導性を有することが分かる。また、実施例 9 ～ 11 および比較例の結果から、実施例の電解質は比較例に比べて高いイオン伝導度を得られることも分かる。すなわち、エーテル結合および架橋基を有する化合物が架橋基において架橋された化合物と、シロキサン誘導体などの高分子化合物とを含むことにより、イオン伝導度を向上させることができ、この電解質を用いれば、優れた性能を有する電池が得られることが分かった。

以上、実施の形態および各実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は上記実施の形態および各実施例に限定されるものではなく、種々変形可能である。例えば、上記実施の形態においては、エーテル結合および架橋可能な官能基を有する架橋可能な化合物を互いに架橋させた場合について説明したが、エーテル結合を有する架橋可能な化合物と他の化合物とを架橋させるようにしてもよい。すなわち、エーテル結合および架橋基を有する化合物が架橋基において架橋された化合物というのは、エーテル結合および架橋基を有する化合物が架橋された構造を少なくとも一部に有していればよい。

また、上記実施の形態においては、エーテル結合および架橋可能な官能基を有する化合物として、化学式 1、化学式 2 および化学式 3 に示したエステル化合物、および化学式 4 に示した構成単位と化学式 5 に示した構成単位とを含む共重合体を具体的に説明したが、エーテル結合および架橋可能な官能基を有していれば他の構造を有するものも同様に用いることができる。

更に、上記実施の形態および各実施例においては、高分子化合物としてシロキサン誘導体を説明したが、電解質塩を溶解することができる他の高分子化合物も同様に用いることができる。その際、複数の高分子化合物を用いるようにしてもよく、シロキサン誘導体に代えてまたはシロキサン誘導体と共に他の高分子化合物を用いてもよい。

加えて、上記実施の形態においては、リチウムを用いた二次電池について説明し、上記各実施例においては、電解質塩としてリチウム塩を用いた場合について

説明したが、本発明は、ナトリウム塩あるいはカルシウム塩など他の電解質塩を用いた電解質および二次電池についても同様に適用することができる。

更にまた、上記実施の形態においては、ペーパー型の二次電池について説明したが、本発明は、ボタン型、コイン型、角型あるいはスパイラル構造を有する筒型など他の形状のものについても同様に適用することができる。

加えてまた、上記実施の形態においては、本発明の電解質を二次電池に用いる場合について説明したが、本発明の電解質および電解質用組成物は、一次電池などの他の電池についても用いることができる。更に、コンデンサ、キャパシタあるいはエレクトロクロミック素子などの他の電気化学デバイスに用いることもできる。なお、例えば、コンデンサなどに本発明の電解質を用いる場合には、電解質塩としてアンモニウム塩などの塩基性基塩を用いることもできる。

以上説明したように本発明に係る電解質用組成物によれば、エーテル結合および架橋可能な官能基を有する架橋可能な化合物と高分子化合物とを含むようにしたので、重合により容易に本発明の電解質を得ることができる。すなわち、高い成膜性および高いイオン伝導性を有する電解質を容易に得ることができるという効果を奏する。また、架橋可能な化合物として、架橋可能な官能基が配されずかつエーテル結合を含む自由末端を少なくとも1つ有する化合物を含むようにすれば、重合によりエーテル結合を含む自由末端側鎖を形成することができ、より高いイオン伝導度を有する電解質を得ることができる。

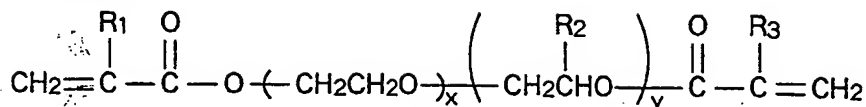
更に、本発明に係る電解質によれば、エーテル結合および架橋基を有する化合物が架橋基において架橋された化合物と高分子化合物とを含むようにしたので、その三次元網目構造の間に高分子化合物と電解質塩とを保持することができる。よって、高い成膜性および強い膜強度を保持しつつ、イオン伝導性を高くすることができる。従って、この電解質を用いて電気化学デバイスを構成すれば、容易に高い性能を有する電気化学デバイスを得ることができるという効果を奏する。加えて、架橋された化合物がエーテル結合を含む自由末端側鎖を有するようにするか、化学式2で表されるモノエステル化合物が架橋された構造を有するようにするか、または、化学式4に示した構成単位を含む共重合体が架橋基において架橋された構造を有するようにすれば、より高いイオン伝導度を得ることができる。

更にまた、本発明に係る電解質の製造方法あるいは本発明に係る他の電解質の製造方法によれば、エーテル結合および架橋可能な官能基を有する架橋可能な化合物と高分子化合物とを混合したのち、架橋可能な化合物を重合させるようにしたので、容易に本発明の電解質を得ることができるという効果を奏する。

加えてまた、本発明に係る電池によれば、本発明の電解質を用いるようにしたので、高い成膜性および強い膜強度を得ることができると共に、高いイオン伝導性も得ることができる。よって、容易に製造することができ、かつ高い性能を得ることができるという効果を奏する。

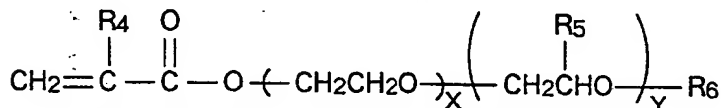
以上の説明に基づき、本発明の種々の態様や変形例を実施可能であることは明らかである。したがって、以下のクレームの均等の範囲において、上記の詳細な説明における態様以外の態様で本発明を実施することが可能である。

(化学式 1)



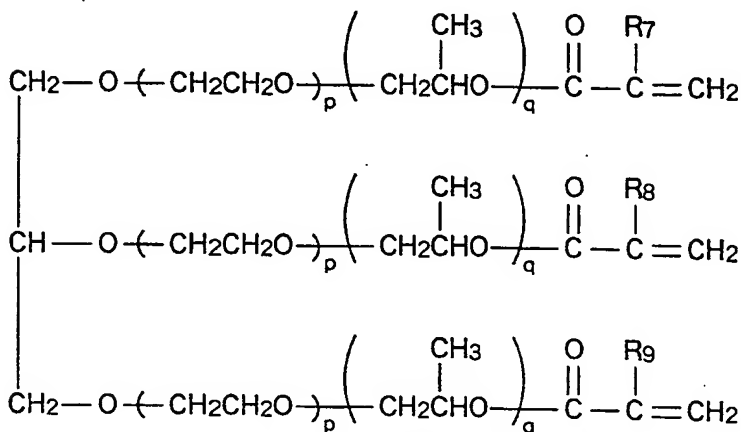
(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>は水素原子または炭素数1～6のアルキル基を表し、それぞれは同一であっても異なってもよい。また、xおよびyはx ≥ 1 かつ y ≥ 0 または x ≥ 0 かつ y ≥ 1 の整数である。)

(化学式 2)



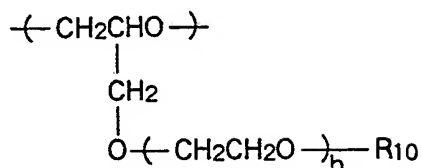
(式中、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>およびR<sub>6</sub>は水素原子または炭素数1～6のアルキル基を表し、それぞれは同一であっても異なってもよい。また、xおよびyはx ≥ 1 かつ y ≥ 0 または x ≥ 0 かつ y ≥ 1 の整数である。)

(化学式 3)



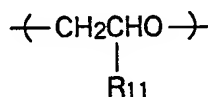
(式中、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>およびR<sub>9</sub>は水素原子または炭素数1～6のアルキル基を表し、それぞれは同一であっても異なってもよい。また、pおよびqはp ≥ 1 かつ q ≥ 0 または p ≥ 0 かつ q ≥ 1 の整数である。)

(化学式4)



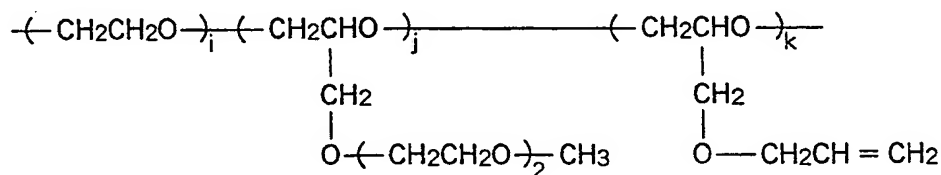
式中、R<sub>10</sub>は炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基、炭素数3～8のシクロアルキル基、炭素数6～18のアリール基、炭素数7～12のアラルキル基およびテトラヒドロピラニル基のうちの少なくとも1種を表し、hは1 ≤ h ≤ 12の整数である。なお、R<sub>10</sub>は全ての構成単位において同一の内容を表していてもよく、構成単位により異なる内容を表していてもよい。

(化学式5)



式中、R<sub>11</sub>は活性水素基および不飽和二重結合を有する官能基のうちの少なくとも一方、または活性水素基および不飽和二重結合を有する官能基のうちの少なくとも一方と水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基およびアリール基のうちの少なくとも1種とを表す。なお、R<sub>11</sub>は全ての構成単位において同一の内容を表していてもよく、構成単位により異なる内容を表していてもよい。

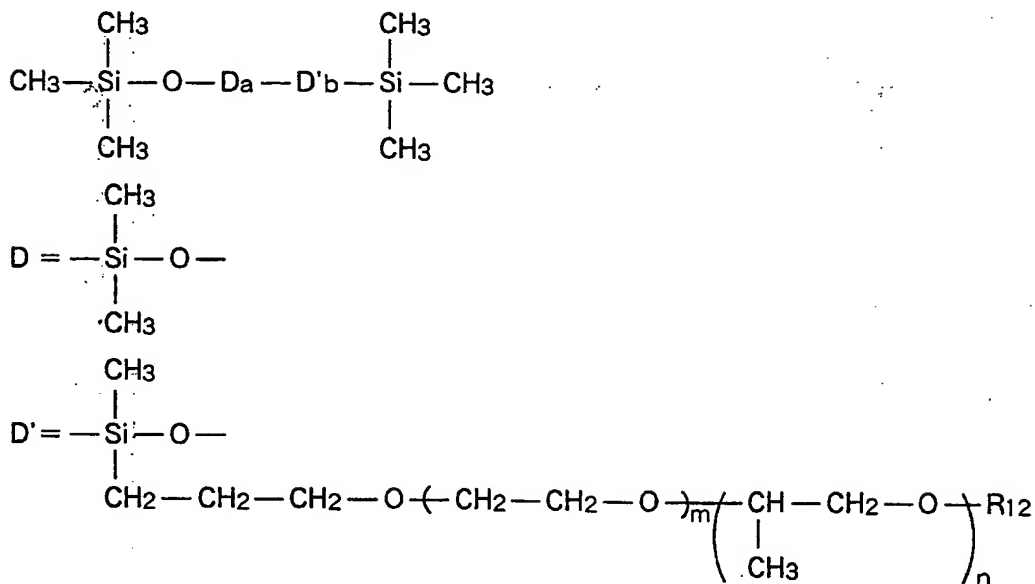
(化学式6)



(式中、i、jおよびkは1以上の整数である。)



(化学式7)



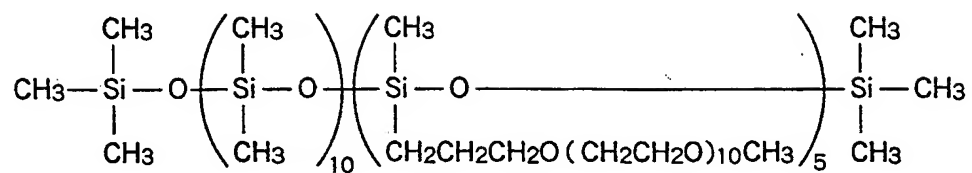
式中、aは0から100の整数を表し、bは1から100の整数を表し、mは0から100の整数を表し、nは0から100の整数を表し、R<sub>12</sub>は水素原子またはアルキル基を表す。なお、b>1のときb個のD'は同じであっても異なってもよい。また、D'およびR<sub>12</sub>に含まれる水素原子はハロゲン原子で置き換えられていてもよい。

(化学式8)

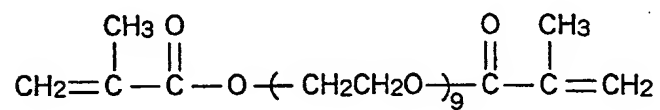
AB

(式中、Aはカチオン、Bはアニオンを表す。)

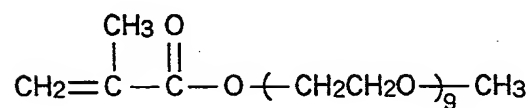
(化学式 9)



(化学式 10)



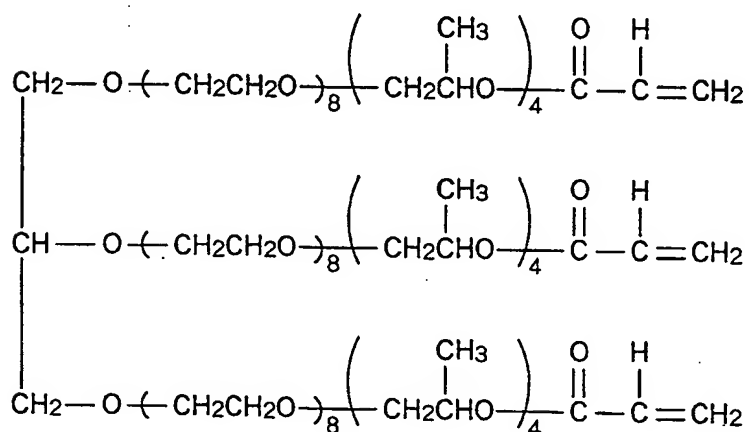
(化学式 11)



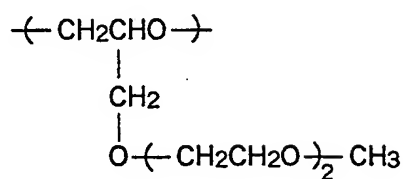
(表1)

	架橋可能な化合物の添加量 (重量部)			イオン 伝導度 (mS cm)
	化 28 に示した ジメタクリレ- ート化合物	化 29 に示した モノメタクリレ- ート化合物	化 30 に示した トリアクリレ- ート化合物	
実施例1	2	2	—	0.15
2	0.5	0.5	—	0.22
3	0.125	0.125	—	0.43
4	1.33	2.66	—	0.23
5	0.83	0.166	—	0.51
6	—	—	4	0.016
7	—	—	1	0.067
8	—	—	0.25	0.31

(化学式12)



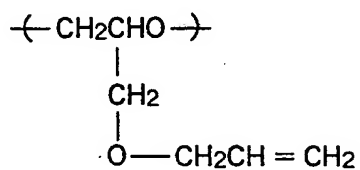
(化学式 13)



(化学式 14)



(化学式 15)



(表 2)

	混合比 (重量比) シロキサン誘導体の混合体／共重合体の混合体	イオン 伝導度 (mS cm)
実施例 9	5／5	0.156
10	2.5／7.5	0.385
11	7.5／2.5	0.0958
比較例	0／1	0.0103

## 請求の範囲

1. エーテル結合および架橋可能な官能基を有する架橋可能な化合物と、  
高分子化合物と、  
電解質塩と  
を含むことを特徴とする電解質用組成物。
2. 前記架橋可能な化合物は、架橋可能な官能基を少なくとも1つ有する1種または2種以上の化合物を含むことを特徴とする請求の範囲1記載の電解質用組成物。
3. 前記架橋可能な化合物は、架橋可能な官能基が配されずかつエーテル結合を含む自由末端を少なくとも1つ有する化合物を含むことを特徴とする請求の範囲1記載の電解質用組成物。
4. 前記架橋可能な化合物は、エステル化合物を含むことを特徴とする請求の範囲1記載の電解質用組成物。
5. 前記架橋可能な化合物は、モノエステル化合物、ジエステル化合物およびトリエステル化合物のうちの少なくとも1種を含むことを特徴とする請求の範囲4記載の電解質用組成物。
6. 前記架橋可能な化合物は、後に記す化学式16で表されるジエステル化合物を含むことを特徴とする請求の範囲5記載の電解質用組成物。
7. 前記架橋可能な化合物は、更に、後に記す化学式17で表されるモノエステル化合物を含むことを特徴とする請求の範囲6記載の電解質用組成物。
8. 前記ジエステル化合物に対する前記モノエステル化合物の重量比（モノエステル化合物／ジエステル化合物）は、0よりも大きく5.0以下の範囲内であることを特徴とする請求の範囲7記載の電解質用組成物。
9. 前記架橋可能な化合物は、後に記す化学式18で表されるトリエステル化合物を含むことを特徴とする請求の範囲5記載の電解質用組成物。
10. 前記架橋可能な化合物は、後に記す化学式19で表される構成単位と、後に記す化学式20で表される構成単位とを含む共重合体であることを特徴とする請求の範囲1記載の電解質用組成物。
11. 前記架橋可能な化合物に対する前記電解質塩の割合は、架橋可能な化

合物におけるエーテル結合単位の数に対する電解質塩の数の割合（電解質塩の数／架橋可能な化合物におけるエーテル結合単位の数）で、0.0001以上5以下の範囲内であることを特徴とする請求の範囲1記載の電解質用組成物。

12. 前記高分子化合物は、後に記す化学式21で表されるシロキサン誘導体を含むことを特徴とする請求の範囲1記載の電解質用組成物。

13. 前記シロキサン誘導体に対する前記電解質塩の割合は、シロキサン誘導体におけるエーテル結合単位の数に対する電解質塩の数の割合（電解質塩の数／シロキサン誘導体におけるエーテル結合単位の数）で、0.0001以上5以下の範囲内であることを特徴とする請求の範囲12記載の電解質用組成物。

14. 前記シロキサン誘導体の100重量部に対して前記架橋可能な化合物を10重量部以上10000重量部以下の範囲内で含むことを特徴とする請求の範囲12記載の電解質用組成物。

15. 前記シロキサン誘導体の平均分子量は100000以下であることを特徴とする請求の範囲12記載の電解質用組成物。

16. 前記電解質塩は、リチウム塩であることを特徴とする請求の範囲1記載の電解質用組成物。

17. エーテル結合および架橋基を有する化合物が架橋基において架橋された化合物と、

高分子化合物と、

電解質塩と

を含むことを特徴とする電解質。

18. 前記架橋された化合物は、少なくとも1つの架橋基を有する1種または2種以上の化合物が架橋基において架橋された構造を有することを特徴とする請求の範囲17記載の電解質。

19. 前記架橋された化合物は、エーテル結合を含む自由末端側鎖を有することを特徴とする請求の範囲17記載の電解質。

20. 前記架橋された化合物は、エステル化合物が架橋基において架橋され

た構造を有することを特徴とする請求の範囲 17 記載の電解質。

21. 前記架橋された化合物は、モノエステル化合物、ジエステル化合物およびトリエステル化合物のうちの少なくとも 1 種が架橋基において架橋された構造を有することを特徴とする請求の範囲 20 記載の電解質。

22. 前記架橋された化合物は、後に記す化学式 22 で表されるジエステル化合物が架橋基において架橋された構造を有することを特徴とする請求の範囲 21 記載の電解質。

23. 前記架橋された化合物は、更に、後に記す化学式 23 で表されるモノエステル化合物が架橋基において架橋された構造を有することを特徴とする請求の範囲 22 記載の電解質。

24. 前記架橋された化合物は、ジエステル化合物が架橋基において架橋された構造とモノエステル化合物が架橋基において架橋された構造とを、ジエステル化合物に対するモノエステル化合物の重量比（モノエステル化合物／ジエステル化合物）において 0 よりも大きく 5.0 以下の範囲内で有することを特徴とする請求の範囲 23 記載の電解質。

25. 前記架橋された化合物は、後に記す化学式 24 で表されるトリエステル化合物が架橋基において架橋された構造を有することを特徴とする請求の範囲 21 記載の電解質。

26. 前記架橋された化合物は、後に記す化学式 25 で表される構成単位と後に記す化学式 26 で表される構成単位とを含む共重合体が架橋基において架橋された構造を有することを特徴とする請求の範囲 17 記載の電解質。

27. 前記架橋された化合物に対する前記電解質塩の割合は、架橋された化合物におけるエーテル結合単位のモル数に対する電解質塩のモル数の割合（電解質塩のモル数／架橋された化合物におけるエーテル結合単位のモル数）で、0.0001 以上 5 以下の範囲内であることを特徴とする請求の範囲 17 記載の電解質。

28. 前記高分子化合物は、後に記す化学式 27 で表されるシロキサン誘導体を含むことを特徴とする請求の範囲 17 記載の電解質。

29. 前記シロキサン誘導体に対する前記電解質塩の割合は、シロキサン誘

導体におけるエーテル結合単位の数に対する電解質塩の数の割合（電解質塩の数／シロキサン誘導体におけるエーテル結合単位の数）で、0.0001以上5以下の範囲であることを特徴とする請求の範囲28記載の電解質。

30. 前記シロキサン誘導体の100重量部に対して前記架橋された化合物を10重量部以上10000重量部以下の範囲内で含むことを特徴とする請求の範囲28記載の電解質。

31. 前記シロキサン誘導体の平均分子量は10000以下であることを特徴とする請求の範囲28記載の電解質。

32. 前記電解質塩は、リチウム塩であることを特徴とする請求の範囲17記載の電解質。

33. エーテル結合および架橋可能な官能基を有する架橋可能な化合物と、高分子化合物と、電解質塩とを混合して、架橋可能な化合物を架橋させることを特徴とする電解質の製造方法。

34. 紫外線、電子線、エックス線、ガンマ線、マイクロ波もしくは高周波を照射することにより、または加熱することにより架橋可能な化合物を架橋させることを特徴とする請求の範囲33記載の電解質の製造方法。

35. エーテル結合および架橋可能な官能基を有する架橋可能な化合物と、高分子化合物とを混合して、架橋可能な化合物を架橋させたのち、電解質塩を加えることを特徴とする電解質の製造方法。

36. 紫外線、電子線、エックス線、ガンマ線、マイクロ波もしくは高周波を照射することにより、または加熱することにより架橋可能な化合物を架橋させることを特徴とする請求の範囲35記載の電解質の製造方法。

37. 正極および負極と共に電解質を備えた電池であって、

前記電解質は、エーテル結合および架橋基を有する化合物が架橋基において架橋された化合物と、高分子化合物と、電解質塩とを含むことを特徴とする電池。

38. 前記架橋された化合物は、少なくとも1つの架橋基を有する1種または2種以上の化合物が架橋基において架橋された構造を有することを特徴とする



請求の範囲 37 記載の電池。

39. 前記架橋された化合物は、エーテル結合を含む自由末端側鎖を有することを特徴とする請求の範囲 37 記載の電解質。

40. 前記架橋された化合物は、エステル化合物が架橋基において架橋された構造を有することを特徴とする請求の範囲 37 記載の電池。

41. 前記架橋された化合物は、モノエステル化合物、ジエステル化合物およびトリエステル化合物のうちの少なくとも 1 種が架橋基において架橋された構造を有することを特徴とする請求の範囲 40 記載の電池。

42. 前記架橋された化合物は、後に記す化学式 28 で表されるジエステル化合物が架橋基において架橋された構造を有することを特徴とする請求の範囲 41 記載の電池。

43. 前記架橋された化合物は、更に、後に記す化学式 29 で表されるモノエステル化合物が架橋基において架橋された構造を有することを特徴とする請求の範囲 42 記載の電池。

44. 前記架橋された化合物は、ジエステル化合物が架橋基において架橋された構造とモノエステル化合物が架橋基において架橋された構造とを、ジエステル化合物に対するモノエステル化合物の重量比（モノエステル化合物／ジエステル化合物）において 0 よりも大きく 5.0 以下の範囲内で有することを特徴とする請求の範囲 43 記載の電池。

45. 前記架橋された化合物は、後に記す化学式 30 で表されるトリエステル化合物が架橋基において架橋された構造を有することを特徴とする請求の範囲 41 記載の電池。

46. 前記架橋された化合物は、後に記す化学式 31 で表される構成単位と後に記す化学式 32 で表される構成単位とを含む共重合体が架橋基において架橋された構造を有することを特徴とする請求の範囲 37 記載の電池。

47. 前記架橋された化合物に対する前記電解質塩の割合は、架橋された化合物におけるエーテル結合単位のモル数に対する電解質塩のモル数の割合（電解質塩のモル数／架橋された化合物におけるエーテル結合単位のモル数）で、0.0001 以上 5 以下の範囲内であることを特徴とする請求の範囲 37 記載の電池。

48. 前記高分子化合物は、後に記す化学式33で表されるシロキサン誘導体を含むことを特徴とする請求の範囲37記載の電池。

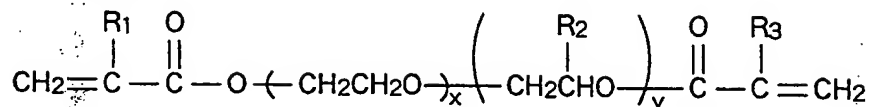
49. 前記シロキサン誘導体に対する前記電解質塩の割合は、シロキサン誘導体におけるエーテル結合単位の数に対する電解質塩の数の割合（電解質塩の数／シロキサン誘導体におけるエーテル結合単位の数）で、0.0001以上5以下の範囲内であることを特徴とする請求の範囲48記載の電池。

50. 前記シロキサン誘導体の100重量部に対して前記架橋された化合物を10重量部以上10000重量部以下の範囲内で含むことを特徴とする請求の範囲48記載の電池。

51. 前記シロキサン誘導体の平均分子量は100000以下であることを特徴とする請求の範囲48記載の電池。

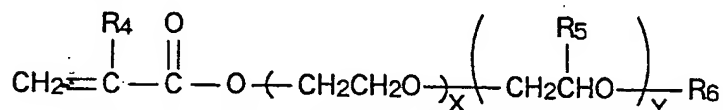
52. 前記電解質塩は、リチウム塩であることを特徴とする請求の範囲37記載の電池。

(化学式 16)



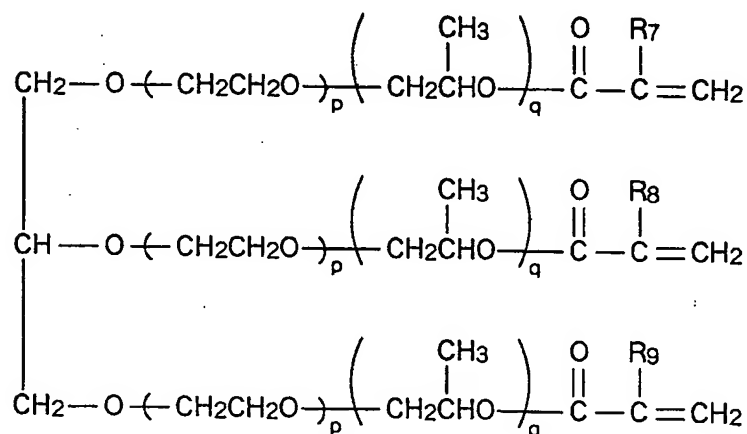
(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>は水素原子またはアルキル基を表し、  
xおよびyはx ≥ 1 かつ y ≥ 0 または x ≥ 0 かつ y ≥ 1 の整数である。)

(化学式 17)



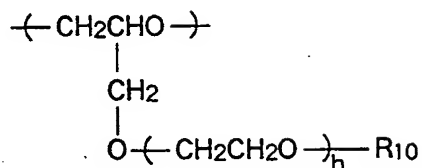
(式中、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>およびR<sub>6</sub>は水素原子またはアルキル基を表し、  
xおよびyはx ≥ 1 かつ y ≥ 0 または x ≥ 0 かつ y ≥ 1 の整数である。)

(化学式 18)



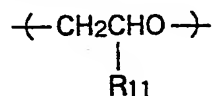
(式中、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>およびR<sub>9</sub>は水素原子またはアルキル基を表し、  
pおよびqはp ≥ 1 かつ q ≥ 0 または p ≥ 0 かつ q ≥ 1 の整数である。)

(化学式 19)



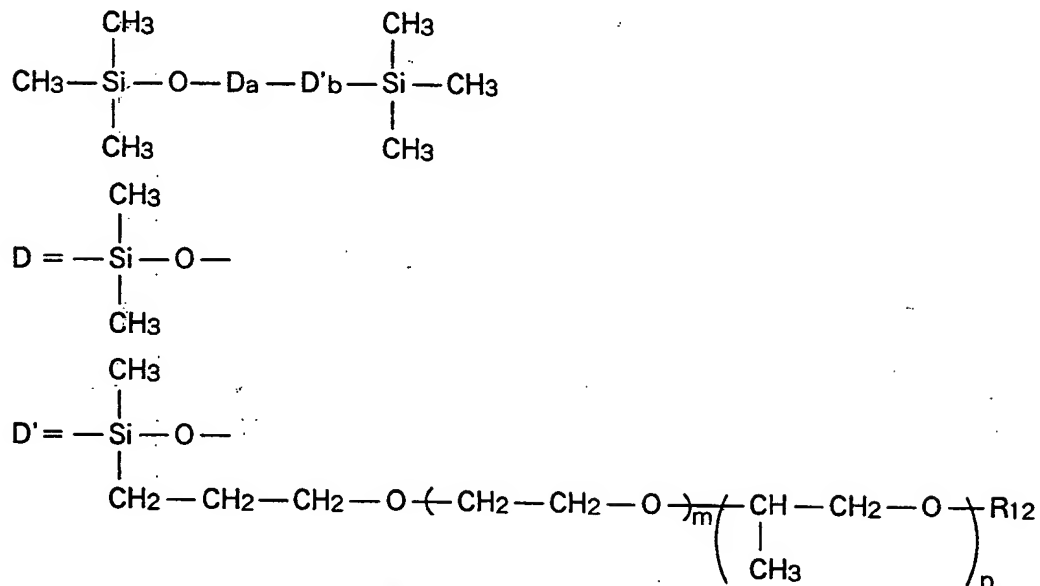
( 式中、R<sub>10</sub> はアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、  
 アラルキル基およびテトラヒドロピラニル基のうちの少なくとも1種を表し、  
 h は  $1 \leq h \leq 12$  の整数である。 )

(化学式 20)



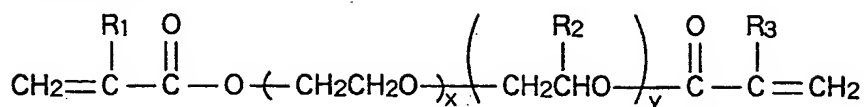
( 式中、R<sub>11</sub> は活性水素基および不飽和二重結合を有する官能基のうちの  
 少なくとも一方、または活性水素基および不飽和二重結合を有する官能  
 基のうちの少なくとも一方並びに水素原子、アルキル基、アルケニル基、  
 シクロアルキル基およびアリール基のうちの少なくとも1種を表す。 )

(化学式21)



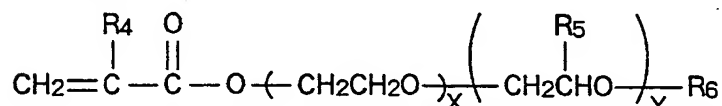
式中、aは0から100の整数を表し、bは1から100の整数を表し、mは0から100の整数を表し、nは0から100の整数を表し、R<sub>12</sub>は水素原子またはアルキル基を表す。なお、b>1のときb個のD'は同じであっても異なってもよい。また、D'およびR<sub>12</sub>に含まれる水素原子はハロゲン原子で置き換えられていてもよい。

(化学式 22)



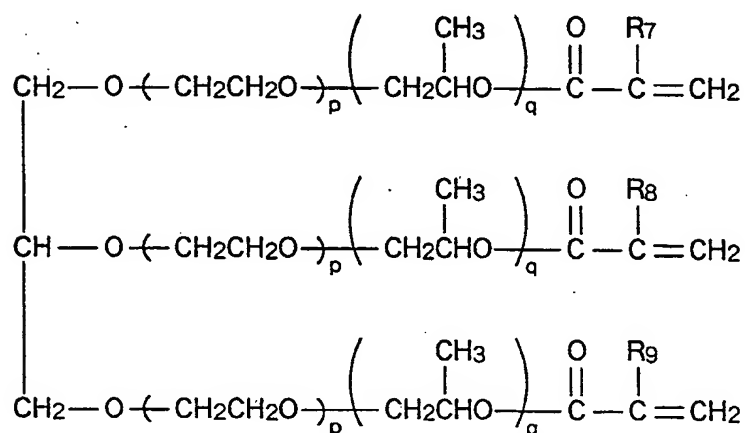
(式中、R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> および R<sub>3</sub> は水素原子またはアルキル基を表し、  
x および y は x ≥ 1 かつ y ≥ 0 または x ≥ 0 かつ y ≥ 1 の整数である。)

(化学式 23)



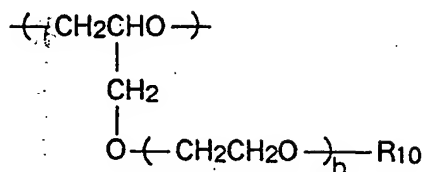
(式中、R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> および R<sub>6</sub> は水素原子またはアルキル基を表し、  
x および y は x ≥ 1 かつ y ≥ 0 または x ≥ 0 かつ y ≥ 1 の整数である。)

(化学式 24)



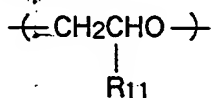
(式中、R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> および R<sub>9</sub> は水素原子またはアルキル基を表し、  
p および q は p ≥ 1 かつ q ≥ 0 または p ≥ 0 かつ q ≥ 1 の整数である。)

(化学式 25)



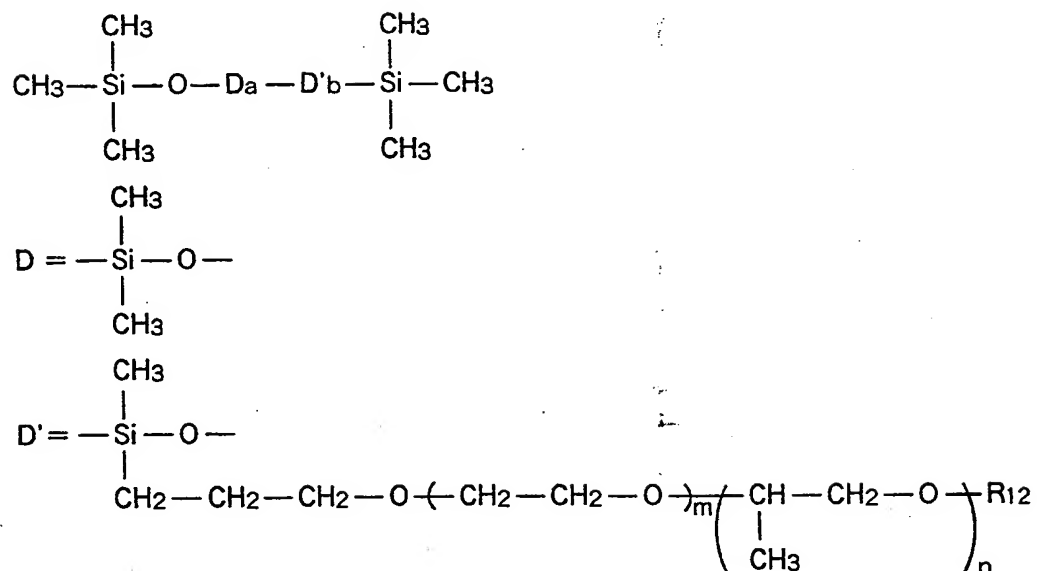
(式中、R<sub>10</sub> はアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基およびテトラヒドロピラニル基のうちの少なくとも1種を表し、hは1 ≤ h ≤ 12の整数である。)

(化学式 26)



(式中、R<sub>11</sub> は活性水素基および不飽和二重結合を有する官能基のうちの少なくとも一方、または活性水素基および不飽和二重結合を有する官能基のうちの少なくとも一方並びに水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基およびアリール基のうちの少なくとも1種を表す。)

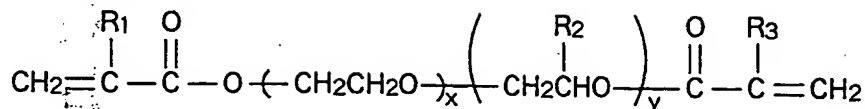
(化学式 27)



式中、aは0から100の整数を表し、bは1から100の整数を表し、mは0から100の整数を表し、nは0から100の整数を表し、R<sub>12</sub>は水素原子またはアルキル基を表す。なお、b>1のときb個のD'は同じであっても異なってもよい。また、D'およびR<sub>12</sub>に含まれる水素原子はハロゲン原子で置き換えられていてもよい。

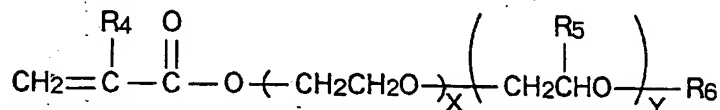


(化学式 28)



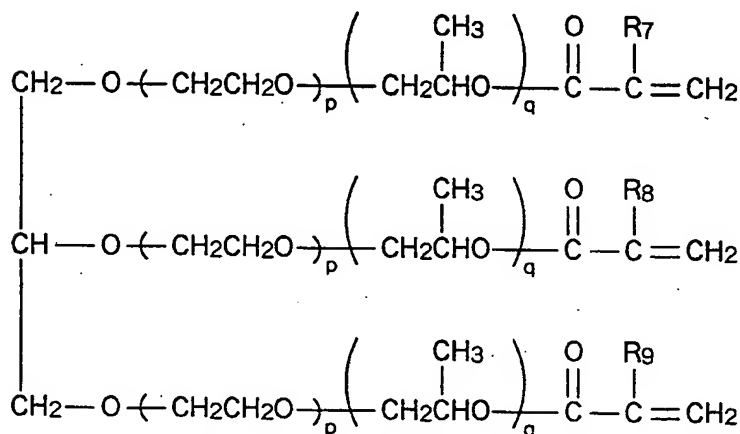
(式中、R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> および R<sub>3</sub> は水素原子またはアルキル基を表し、  
x および y は x ≥ 1 かつ y ≥ 0 または x ≥ 0 かつ y ≥ 1 の整数である。)

(化学式 29)



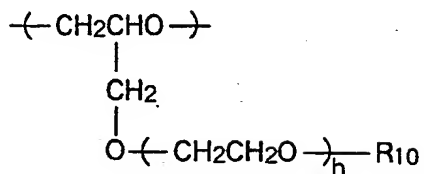
(式中、R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> および R<sub>6</sub> は水素原子またはアルキル基を表し、  
x および y は x ≥ 1 かつ y ≥ 0 または x ≥ 0 かつ y ≥ 1 の整数である。)

(化学式 30)



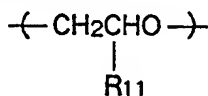
(式中、R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> および R<sub>9</sub> は水素原子またはアルキル基を表し、  
p および q は p ≥ 1 かつ q ≥ 0 または p ≥ 0 かつ q ≥ 1 の整数である。)

(化学式 31)



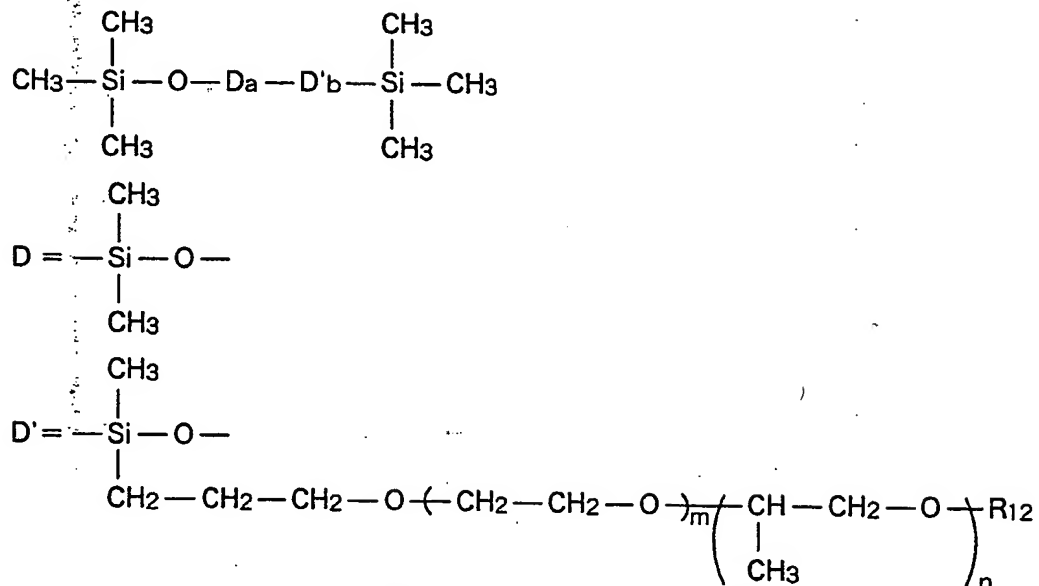
(式中、R<sub>10</sub> はアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、  
アラルキル基およびテトラヒドロピラニル基のうちの少なくとも1種を表し、  
hは1 ≤ h ≤ 12の整数である。)

(化学式 32)



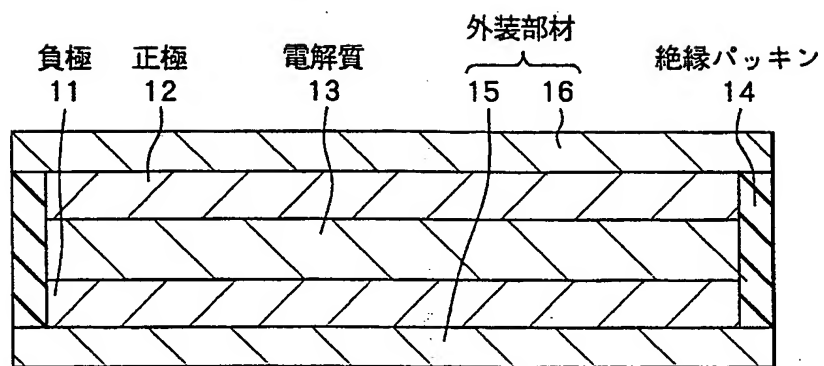
(式中、R<sub>11</sub> は活性水素基および不飽和二重結合を有する官能基のうちの  
少なくとも一方、または活性水素基および不飽和二重結合を有する官能  
基のうちの少なくとも一方並びに水素原子、アルキル基、アルケニル基、  
シクロアルキル基およびアリール基のうちの少なくとも1種を表す。)

(化学式 33)



式中、aは0から100の整数を表し、bは1から100の整数を表し、mは0から100の整数を表し、nは0から100の整数を表し、R<sub>12</sub>は水素原子またはアルキル基を表す。なお、b>1のときb個のD'は同じであっても異なってもよい。また、D'およびR<sub>12</sub>に含まれる水素原子はハロゲン原子で置き換えられていてもよい。

1/1



第1図

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/04181

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>6</sup> H01B1/06, H01M6/18, H01M10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>6</sup> H01B1/06, H01B1/12, H01M6/18, H01M10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JOIS, QUESTEL

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US, 5037712, A (Ultracell, Inc.), 6 August, 1991 (06. 08. 91) & EP, 450981, A1 & JP, 5-109310, A	1-6, 10, 16, 17-22, 26, 32, 33-34, 37-42, 46, 52
Y		7-9, 11-15, 23-25, 27-31, 35-36, 43-45, 47-51
X	EP, 537930, A1 (DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD.), 21 April, 1993 (21. 04. 93) & US, 5356553, A & JP, 5-109311	1-3, 16, 17-19, 32, 33-34, 37-39, 52
Y		4-11, 20-27, 35-36, 40-47

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
28 October, 1999 (28. 10. 99)

Date of mailing of the international search report  
9 November, 1999 (09. 11. 99)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/04181

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 2-295005, A (Hitachi Maxell, Ltd.), 5 December, 1990 (05. 12. 90), Page 1, lower left column, line 5 to page 2, upper column ; page 2, lower right column, line 10 to page 6, upper left column, line 8 ; Fig. 1	1-5, 10-11, 16, 17-21, 26-27, 32, 35-36, 37-41, 46-47, 52
Y		6-9, 12-15, 22-25, 28-31, 33-34, 42-45, 48-51
Y	JP, 2-24976, A (Hitachi Maxell, Ltd.), 26 January, 1990 (26. 01. 90), Page 1, lower left column, line 5 to page 2, upper left column, line 17 ; page 3, lower right column, line 17 to page 5, lower left column, line 19 ; Fig. 1 (Family: none)	12-15, 28-31, 48-51
Y	British Polymer Journal, Vol. 20, No. 3 (1988) p.281-288	12-15, 28-31, 48-51

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP99/04181

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. H01B 1/06, H01M 6/18, H01M10/40

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. H01B 1/06, H01B 1/12, H01M 6/18, H01M10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926~1996年

日本国公開実用新案公報 1971~1999年

日本国登録実用新案公報 1994~1999年

日本国実用新案登録公報 1996~1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JOIS  
QUESTEL

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US, 5037712, A (Ultracell, Inc.), 06. 8月. 1991 (06. 08. 91) & EP, 45098 1, A1 & JP, 5-109310, A	1~6, 10, 16, 17~ 22, 26, 32, 33~ 34, 37~ 42, 46, 52
Y		7~9, 11 ~15, 23 ~25, 27 ~31, 35

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28. 10. 99

国際調査報告の発送日

09.11.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小川 進

4X

8414

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
		~36, 43 ~45, 47 ~51
X	EP, 537930, A1 (DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD.) 21. 4月. 1993 (21. 04. 93) &US, 5356553, A&JP, 5-109311	1~3, 16, 17~19, 32, 33~ 34, 37~ 39, 52
Y		4~11, 2 0~27, 3 5~36, 4 0~47
X	JP, 2-295005, A (日立マクセル株式会社) 5. 12月. 1990 (05. 12. 90) 第1頁左下欄第5行~第2頁上欄、第2頁右下欄第10行~第6頁左上欄第8行及び第1図 (ファミリーなし)	1~5, 10 ~11, 16, 17~21, 26~27, 32, 35~ 36, 37~ 41, 46~ 47, 52
Y		6~9, 12 ~15, 22 ~25, 28 ~31, 33 ~34, 42 ~45, 48 ~51
Y	JP, 2-24976, A (日立マクセル株式会社) 26. 1月. 1990 (26. 01. 90) 第1頁左下欄第5行~第2頁左上欄第17行、第3頁右下欄第17行~第5頁左下欄第19行及び第1図 (ファミリーなし)	12~15, 28~31, 48~51
Y	British Polymer Journal, Vol. 20, No. 3 (1988) p. 281~288	12~15, 28~31, 48~51